

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-041568

(43)Date of publication of application : 15.02.1994

(51)Int.Cl.

C10M135/18
 // C10N 30:06
 C10N 30:10
 C10N 40:04
 C10N 40:25

(21)Application number : 03-223664

(71)Applicant : ORONAITO JAPAN KK

(22)Date of filing : 09.08.1991

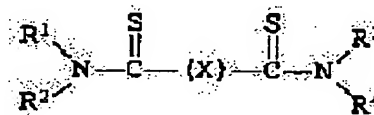
(72)Inventor : NAKAZATO MORIKUNI
 MAGABUCHI JIROU
 MOCHIZUKI AKIHIRO
 TANABE HIROSHI

(54) LOW PHOSPHORUS TYPE ENGINE OIL COMPOSITION, ADDITIVE AND ADDITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the engine oil composition containing a specific alkylthiocarbamoyl compound, excellent in abrasion resistance, cleanability, oxidation stability, and viscosity-temperature characteristics, and useful for automobiles, etc.

CONSTITUTION: The composition contains an alkylthiocarbamoyl compound of the formula [R1-R4 is a 1-18C alkyl; X is S, S-S, S-CH2-S, S-CH2CH2-S, S-CH2CH2CH2-S, S-CH2CH(CH3)-S] preferably in an amount of 0.1-4wt.%.]



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.05.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3086727

[Date of registration] 07.07.2000

BEST AVAILABLE COPY

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-41568

(43)公開日 平成6年(1994)2月15日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 1 0 M 135/18

9159-4H

// C 1 0 N 30:06

30:10

40:04

40:25

審査請求 未請求 請求項の数4(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-223664

(22)出願日 平成3年(1991)8月9日

(71)出願人 391050525

オロナイトジャパン株式会社

東京都港区芝公園1丁目6番7号 ランド

マークプラザ7階

(72)発明者 中里 守国

静岡県小笠郡浜岡町池新田2197-1

(72)発明者 曲渕 次郎

静岡県小笠郡浜岡町佐倉1792-1

(72)発明者 望月 昭博

東京都品川区南大井2-12-5-814

(72)発明者 田辺 比呂志

千葉県松戸市八ヶ崎緑町228-4

(74)代理人 弁理士 柳川 泰男

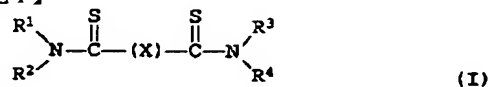
(54)【発明の名称】 低リン型エンジン油組成物、添加剤および添加剤組成物

(57)【要約】

【目的】 リン濃度を0.12重量%以下、さらにはその半分程度にまで低減しながらも、従来のジアルキルジチオリン酸亜鉛を用いたエンジン油と同等の耐摩耗性および酸化防止性能を示すエンジン油添加剤、添加剤組成物、および自動車用のエンジン油（自動車用潤滑油組成物）を提供する。

【構成】 一般式 (I) :

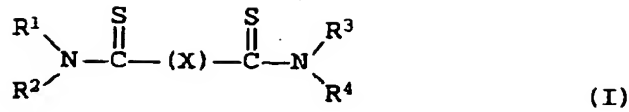
【化1】



(但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ同一でも互いに異なってもよい炭素数1~18のアルキル基を表わし、そして (X) は、S、S-S、S-CH₂-S、S-CH₂-CH₂-S、S-CH₂-CH₂-CH₂-S、あるいは S-CH₂-CH(CH₃)-S を表わす。) で表わされるアルキルチオカルバモイル化合物からなるエンジン油添加剤、添加剤組成物、およびその添加剤を含有するエンジン油組成物。

【特許請求の範囲】

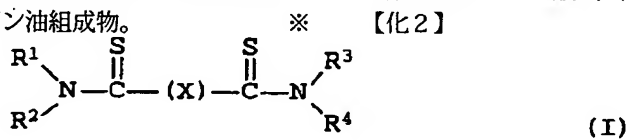
【請求項1】 一般式 (I) :



(但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ同一でも互いに異なってもよい炭素数1～18のアルキル基を表わし、そして (X) は、S、S-S、S-CH₂-S、S-CH₂-CH₂-S、S-CH₂-CH₂-CH₂-S、あるいはS-CH₂-CH(CH₃)-Sを表わす。) で表わされるアルキルチオカルバモイル化合物を含むことを特徴とするエンジン油組成物。

※【請求項2】 金属系清浄剤、無灰性分散剤、粘度指数向上剤、耐摩耗性向上剤が基油に溶解もしくは分散されてなり、耐摩耗性向上剤として一般式 (I) で表わされるアルキルチオカルバモイル化合物を含む請求項第1項記載のエンジン油組成物。

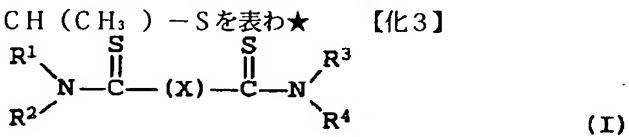
【請求項3】 一般式 (I) :



(但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ同一でも互いに異なってもよい炭素数1～18のアルキル基を表わし、そして (X) は、S、S-S、S-CH₂-S、S-CH₂-CH₂-S、S-CH₂-CH₂-CH₂-S、あるいはS-CH₂-CH(CH₃)-Sを表わす。) で表わされるアルキルチオカルバモイル化合物からなることを特徴とするエンジン油用添加剤。

★す。) で表わされるアルキルチオカルバモイル化合物からなることを特徴とするエンジン油用添加剤。

【請求項4】 金属系清浄剤、無灰性分散剤、および一般式 (I) :



(但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ同一でも互いに異なってもよい炭素数1～18のアルキル基を表わし、そして (X) は、S、S-S、S-CH₂-S、S-CH₂-CH₂-S、S-CH₂-CH₂-CH₂-S、あるいはS-CH₂-CH(CH₃)-Sを表わす。) で表わされるアルキルチオカルバモイル化合物を含むことを特徴とするエンジン油用添加剤組成物。

【0003】エンジン油は、鉱物油あるいは合成油を基油とするものであるが、この基油のみでは上記の諸性能を満足できるエンジン油（内燃機関用潤滑油）とはならないため、それらの諸性能を付与するために、従来より、添加剤として、無灰性分散剤、金属系清浄剤、耐摩耗性向上剤、酸化防止剤、粘度指数向上剤、そして必要に応じて他の各種の補助機能添加剤を組合せ、配合した組成物の状態で用いられている。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐摩耗性、清浄性、酸化安定性、粘度-温度特性等の諸特性において優れたエンジン油（内燃機関用潤滑油）、およびそのようなエンジン油の調製に適した添加剤組成物、そしてエンジン油中に配合した場合に特に優れた耐摩耗性を与えることのできる添加剤に関するものである。

【0004】上記の各添加剤には、それぞれ各種のものが知られ、かつ用いられているが、特に耐摩耗性向上剤としては、同時に酸化防止剤としても機能するジアルキルジチオリン酸亜鉛が用いられるのが一般的となっている。すなわち、このジアルキルジチオリン酸亜鉛は、耐摩耗性向上剤として非常に優れた特性を有し、同時に酸化防止剤としても高い性能を示すことから、実用されている各種のエンジン油の殆ど全てにおいて用いられている。

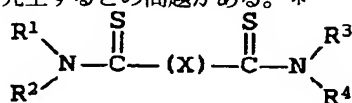
【0002】

【従来の技術】通常の自動車のガソリンエンジンおよびディーゼルエンジンにおいて、カム、弁、ロッカーアーム等の動弁系が潤滑条件の厳しい部分であり、この部分の摩耗を防止する能力がエンジン油にとって極めて重要となる。同時に燃料に起因する未燃焼生成物または不完全燃焼物の混入、あるいはエンジン油自体の劣化によって生じるエンジン内堆積物の抑制がやはりエンジン油にとって重要である。

【0005】しかしながら、近年、エンジン内の燃焼によって生じる排気ガスに含まれてくるHC、CO、NO_xなどの有毒物質が規制されるようになり、排気ガス中のそれらの有毒物質を除去するために、自動車の排気ガス出口に、白金、バナジウムなどの金属と金属酸化物を組合せた触媒コンバーターを付設して、それらの有毒物質を無毒物質に変換させること（浄化）が一般的となっ

ている。ところが、ジアルキルジチオリン酸亜鉛に含まれるリン成分は、上記の触媒成分を被毒させる成分であり、リン成分を含むエンジン油を使用することにより触媒コンバーターの活性低下が発生するとの問題がある。従って、排気ガス浄化用の触媒コンバーターの活性、耐久性を高い水準に維持のために、エンジン油中のリン含量を低減するべきであるとの動向が強くなり、実際に、米軍規格であるMIL-L-46152Eそして日米の自動車工業会が作った規格のILSAC GF-1では、エンジン油中のリン濃度を0.12重量%以下とするように規定している。

【0006】通常のジアルキルジチオリン酸亜鉛を含むエンジン油におけるリン濃度はおよそ0.1重量%であり、上記の規定に合格しているが、触媒対策のために望ましくは、リン源であるジアルキルジチオリン酸亜鉛の使用量を低減させる必要があり、これに伴う耐摩耗性能の低下、そして酸化防止性能の低下が問題となる。このため、同じく酸化防止剤として知られているフェノール誘導体、アミン誘導体などで代替させることも検討されているが、得られる耐摩耗性能および酸化防止性能は、必ずしも満足できるものとはいえない。また、動弁系の耐摩耗性能向上にも有効に機能する金属系清浄剤として知られているマグネシウムスルホネート系清浄剤を用いることも検討され、実際にも使用されている。しかし、マグネシウムスルホネート系清浄剤を含有するエンジン油を、吸湿および熱履歴を伴う条件下に長期間置くとエンジン油中に結晶性の析出物が生成する場合があり、その場合には、エンジン油循環系に取り付けられているフィルターの目詰まりが発生するとの問題がある。*



(I)

(但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ同一でも互いに異なってもよい炭素数1~18のアルキル基を表わし、そして(X)は、S、S-S、S-CH₂-S、S-CH₂-CH₂-S、S-CH₂-CH₂-CH₂-S、あるいはS-CH₂-CH(CH₃)-Sを表わす。)で表わされるアルキルチオカルバモイル化合物を含むことを特徴とするエンジン油組成物にある。

【0011】本発明はまた、上記一般式(I)で表わされるアルキルチオカルバモイル化合物からなるエンジン油用添加剤にもある。さらに、本発明は、金属系清浄剤、無灰性分散剤、および一般式(I)で表わされるアルキルチオカルバモイル化合物を含むことを特徴とするエンジン油用添加剤組成物にもある。

【0012】本発明の上記一般式(I)のアルキルチオカルバモイル化合物は、従来用いられているエンジン油と同様に、金属系清浄剤、無灰性分散剤、粘度指数向上剤など、そして必要に応じて更に他の各種の補助機能添加剤を組合せ、基油に溶解もしくは分散した組成物とし

*この問題は、特に耐摩耗性能を高くするために、マグネシウムスルホネート系清浄剤を多量に使用した場合に発生しやすく、従ってマグネシウムスルホネート系清浄剤の使用による耐摩耗性能の向上との解決法も充分満足できるものとは言えない。

【0007】さらに、最近、前記の問題を考慮して、更なる低リン化についての要望も高くなり、たとえば、リン濃度を0.1重量%以下、さらには、0.05重量%程度にまで低減することを求める要望もでている。このような、要望は、前記のリン濃度0.12重量%以下にも増して厳しいものであり、上記のような公知の代替法では実用性のある解決とはならない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、リン濃度を0.12重量%以下、さらには0.08重量%以下あるいは0.06重量%以下と低減しながらも、従来レベルのジアルキルジチオリン酸亜鉛を用いたエンジン油と同等の耐摩耗性および酸化防止性能を示す自動車用のエンジン油(自動車用潤滑油組成物)を提供することにある。

【0009】また、本発明は、上記の目的の達成に有効に用いることのできるエンジン油用添加剤組成物およびエンジン油添加剤を提供することにもある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式

(I) :

【化4】

て用いられる。

【0013】金属系清浄剤、無灰性分散剤、粘度指数向上剤、および基油としては各種のものが知られており、本発明のエンジン油の調製においても、それらの公知の材料あるいはその類似化合物が用い得る。次にそれらの各種材料の代表的な例を説明する。

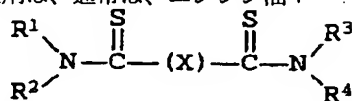
【0014】金属系清浄剤としては、一般には金属のフェネートあるいはスルホネートが用いられる。金属フェネートは炭素数約8~30のアルキル基が付加されたアルキルフェノールの硫化物のアルカリ土類金属塩である。この場合において一般的に用いられるアルカリ土類金属としてはカルシウム、マグネシウムあるいはバリウムが挙げられる。スルホネートは分子量約400~600の鉱物油あるいはアルキル置換された芳香族化合物のスルホン化物のアルカリ土類金属塩である。この場合において一般的に用いられるアルカリ土類金属としても、カルシウム、マグネシウムあるいはバリウムが挙げられる。これらフェネートあるいはスルホネートはそれぞれ

* 中の濃度が0.5～15重量%となるように配合される。

【0017】粘度指数向上剤としては、一般にポリアルキルメタクリレート、エチレン-プロピレン共重合物、スチレン-ブタジエン共重合物等が用いられる。あるいは、分散性能を付与した分散型もしくは多機能型粘度指数向上剤を用いてもよい。これらの粘度指数向上剤は、それぞれ単独、あるいは各種組合せて用いることができる。粘度指数向上剤は、目的とするエンジン油の所望粘度にもよるが、通常、エンジン油中の濃度が0.5~20重量%となるように配合される。

【0018】エンジン油の組成の大部分を占める基油としては、鉱物性油あるいは合成油をそれぞれ単独もしくは組合せて用いることができる。

【化5】



(I)

の濃度となるように配合するのが好ましい。

【0022】本発明のエンジン油には、上記の各成分以外に所望に応じて各種の補助機能添加剤を配合することができる。そのような補助機能添加剤の例としては、公知の極圧添加剤、腐食防止剤、防錆剤、摩擦調整剤、消泡剤、流動点降下剤などを挙げることができる。また、他の酸化防止剤（例、ヒンダードフェノール）、耐摩耗性向上剤などを組合せてもよい。

【0023】本発明のエンジン油の調製に際しては、基油に各添加剤成分をそれぞれ別々に添加してもよいが、一般には、金属系清浄剤、無灰性分散剤および一般式（I）のアルキルチオカルバモイル化合物を必須成分として組合せ、その他、任意の添加剤成分を添加して調製

【0020】このアルキルチオカルバモイル化合物は通常、エンジン油中にて0.05～8重量%の範囲の濃度となるように配合される。特に0.1～4重量%の範囲

(基油に高濃度に溶解、分散させるのが一般的である)した配合剤を予め用意し、これと粘度指数向上剤、そして所望により更に他の任意成分を基油に添加してエンジン油を調製することが、配合技術上望ましい。そのような場合には、金属系清浄剤100重量部に対して、無灰性分散剤10~700重量部、そして一般式(1)のアルキルチオカルバモイル化合物2~200重量部となるように配合するのが好ましい。

【0024】

【実施例】現在エンジン油の性能評価は、各種ベンチテストおよびエンジンテストにより実施されている。エンジン油の統一規格としてはAPIサービス分類が一般的に採用されており、現在、サービスステーション向け乗用車エンジン油の最高規格はAPI-SGであり、このAPI-SGに合格するために必要なエンジン試験は、SEQ(シークエンス)IID、SEQ IIIE、SEQVE、CAT1H₂、CRCL-38とそれぞれ名付けられた各種の台上エンジン試験である。従来一般的なAPI-SG合格エンジン油は、リン濃度(リン含量)が0.1重量%程度であり、リン濃度を下げるためにジアルキルジチオリン酸亜鉛の添加量を減じると、SEQ IIIE、SEQVEの各試験における動弁系摩耗と、SEQ IIIE試験での粘度上昇とにおいて不十分な(すなわち、規格に合格しない)結果がでるとされている。従って、低リンエンジン油の評価を、これらの試験に合格することを基準に実施した。また、同時にディーゼルエンジン台上試験であるCAT1H₂試験も行ないディーゼ

ル油としての評価も実施した。

【0025】なお特に条件の厳しいエンジン試験はSEQVEであり、これはフォード社の2.3Lエンジン(L-4、OHC)を用い、無鉛ガソリンを使用し、総試験時間288時間に及ぶサイクリック試験であり、中・低温時におけるスラッジの生成傾向を主としたエンジン清浄性の評価と同時に動弁系摩耗を評価するものである。この試験で動弁系摩耗が不良である(すなわち摩耗が多い)と、エンジン油中に摩耗により生じた多量の鉄が微粒子状に分散し、これがスラッジの生成を促進するとされている。

【0026】また、SEQ IIIEはGM(ゼネラルモーター)社の3.6L V-6エンジンを用い、加鉛ガソリンを用い、油温149℃で64時間連続で運転して試験するもので、高温におけるエンジン油の酸化安定性そして動弁系の耐摩耗性を評価するものである。CAT1H₂はキャタピラー社の2.2L単筒ディーゼルエンジンを用い、硫黄分0.4%の軽油を燃料として使用し、480時間運転して、主として高温清浄性を評価する試験である。

【0027】試験の対象として用いたエンジン油は、下記の第1表に示した組成のものである。また、第1表には、各々のエンジン油について実施した台上エンジンテストの結果も、それぞれのエンジンテストの評価項目および合格基準(評点もしくは測定値にて規定)とともに示した。

【表1】

第1表

試験用	API-SG	エンジン油試作品				
エンジン油	市販品	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
粘度グレード	-----SAE10W30-----					
リン濃度 (wt%)	0.1	-----0.056-----				
<u>配合添加剤 (wt%)</u>						
金属系清浄剤	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
無灰性分散剤	5.8	5.8	6.8	5.8	5.8	5.8
カーバメート	---	---	---	---	1.0	0.7
ZnDTP	1.3	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
有機酸化防止剤	1.0	1.3	1.3	1.6	1.3	0.7
硫黄系極圧剤	---	---	---	1.0	0.3	---
粘度指数向上剤	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3
流動点降下剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

【表2】

第1表 (続き)

<u>VE 試験 (合格)</u>						
スラッジ						
平均 (≥ 9.0)	9.4	6.9	6.8	7.2	9.0	9.2
ロッカーガ (≥ 7.0)	8.9	5.6	5.5	4.4	8.0	8.1
バーニッシュ						
平均 (≥ 5.0)	6.4	6.3	5.5	7.5	6.8	6.6
ピストンコート (≥ 6.5)	7.1	7.4	7.3	7.2	6.8	7.5
カム摩耗						
平均 (≤ 5)	1	14	16	11	5	1
最大 (≤ 15)	1	20	20	16	11	1
<u>IIIE試験 (合格)</u>						
粘度増加 (≤ 375)	330	542	---	---	---	223
ラッドデブリット (≥ 3.5)	4.4	6.0	---	---	---	6.8
バーニッシュ (≥ 8.9)	9.0	9.0	---	---	---	9.0
平均スラッジ (≥ 9.2)	9.5	9.4	---	---	---	9.5
カブリター摩耗						
平均 (≤ 30)	13	21	---	---	---	7
最大 (≤ 64)	16	27	---	---	---	17
<u>1 H₂ 試験 (合格)</u>						
240時間						
TGF	2	2	---	---	---	9
WTD	81	91	---	---	---	51
480時間						
TGF (≤ 45)	8	3	---	---	---	16
WTD (≤ 140)	151	182	---	---	---	140

【0028】なお、上記の第1表に示した添加剤の詳細は下記の通りである。基油は粘度指数100のパラフィン系鉱油であり、エンジン油は、APIサービスに規定されたSAE10W30の粘度条件を満たすように調製された。また、必要により消泡剤などの付加添加剤を加えた。

金属系清浄剤：過塩基性カルシウムスルホネートと中性型カルシウムスルホネートとの混合物

無灰性分散剤：ホウ酸変性コハク酸イミド、試作品No.2のみポリイソブチルコハク酸エステルを1重量%追加

カーバメート：メチレンビス（ジブチルジチオカーバメート）

ZnDTP：炭素数3～6の第二アルキルタイプジアルキルジチオリン酸亜鉛

有機酸化防止剤：ヒンダードフェノールとジアルキルジアミンとの混合物

硫黄系極圧剤：硫化ジパラフィン

粘度指数向上剤：分散型エチレン-プロピレン共重合体

流動点降下剤：ポリメタクリレート型

【0029】また、上記の第1表に示した試験項目等の詳細は下記の通りである。

(1) VE 試験：平均スラッジ、ロッカーカバースラッジ、平均バーニッシュ、ピストンスカートバーニッシュ、カム摩耗（平均）、カム摩耗（最大）

(2) IIIE試験：粘度増加（%）、オイルリングランドデポジット、ピストンバーニッシュ、平均スラッジ、カム・リフター摩耗（平均）、カム・リフター摩耗（最大）、

(3) 1H₂ 試験：TGF（トップブルーブカーボン詰まり）、WTD（重量付き総デメリット評点）、各々240時間運転と480時間運転

【0030】第1表に示した試験データから明らかなように、本発明のアルキルチオカルバモイル化合物を用いたエンジン油である試作油No4とNo5は、0.056重量%という低リン濃度であるにもかかわらず、市販の最高クラスであるAPI-SGグレードのエンジン油

（リン濃度は0.1重量%）と同等な諸性能を示す。これに対して、本発明のアルキルチオカルバモイル化合物を用いなかった試作油No1、No2、およびNo3はいずれも、API-SGグレードに合格することができず、特に、問題のカム摩耗およびスラッジ抑制で市販品および本発明品に比較して明らかに劣った性能を示す。

【0031】

【発明の効果】本発明に従う一般式(1)のアルキルチオカルバモイル化合物を配合したエンジン油は、そのリン濃度を、従来用いられている市販品のリン濃度に比較して顕著に低減しても（たとえば半分程度としても）、耐摩耗性能や酸化防止性を含めた諸性能において、最高クラスの市販品と実質的に同等な特性を示す。従って、今後ますます高まるとされる低リン化エンジン油としての実用性が非常に高いものである。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.